

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Assistant Commissioner for Patents
 United States Patent and Trademark
 Office
 Box PCT
 Washington, D.C.20231
 ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 03 October 2000 (03.10.00)	
International application No. PCT/JP99/00477	Applicant's or agent's file reference 99-F-001 PCT
International filing date (day/month/year) 04 February 1999 (04.02.99)	Priority date (day/month/year)
Applicant MINAMI, Tsutomu et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:

01 September 2000 (01.09.00)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:
2. The election ☒ was
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer Shinji IGARASHI Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	---

THIS PAGE BLANK (USPTO)

091856296/

4T

特 許 協 力 条 約

PCT

国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)

[PCT36条及びPCT規則70]

REC'D 04 MAY 2001

WIPO

出願人又は代理人 の書類記号 99-F-001PCT	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知(様式PCT/ IPEA/416)を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP99/00477	国際出願日 (日.月.年) 04.02.99	優先日 (日.月.年)
国際特許分類(IPC) Int.Cl ¹ C01G 23/04, C01G 23/00		
出願人(氏名又は名称) 科学技術振興事業団		

- 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条(PCT36条)の規定に従い送付する。
- この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 3 ページからなる。
☐ この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関に対してした訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面も添付されている。
(PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照)
この附属書類は、全部で ページである。
- この国際予備審査報告は、次の内容を含む。
 - ☒ 国際予備審査報告の基礎
 - ☐ 優先権
 - ☐ 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成
 - ☐ 発明の単一性の欠如
 - ☒ PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明
 - ☐ ある種の引用文献
 - ☐ 国際出願の不備
 - ☐ 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 01.09.00	国際予備審査報告を作成した日 20.04.01	
名称及びあて先 日本国特許庁(IPEA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官(権限のある職員) 大工原 大二 電話番号 03-3581-1101 内線 3416	4G 9343

様式PCT/IPEA/409(表紙)(1998年7月)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に
応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。
PCT規則70.16, 70.17)

☒ 出願時の国際出願書類

- ☐ 明細書 第 _____ ページ、 出願時に提出されたもの
明細書 第 _____ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
明細書 第 _____ ページ、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 請求の範囲 第 _____ 項、 出願時に提出されたもの
請求の範囲 第 _____ 項、 PCT19条の規定に基づき補正されたもの
請求の範囲 第 _____ 項、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
請求の範囲 第 _____ 項、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 図面 第 _____ ページ/図、 出願時に提出されたもの
図面 第 _____ ページ/図、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
図面 第 _____ ページ/図、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 出願時に提出されたもの
明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である _____ 語である。

- ☐ 国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語
☐ PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語
☐ 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語

3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

- ☐ この国際出願に含まれる書面による配列表
☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった
☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

- ☐ 明細書 第 _____ ページ
☐ 請求の範囲 第 _____ 項
☐ 図面 図面の第 _____ ページ/図

5. ☐ この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならず、本報告に添付する。)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条(PCT35条(2))に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性(N)

請求の範囲

1-7

有

請求の範囲

8, 9

無

進歩性(IS)

請求の範囲

1-7

有

請求の範囲

8, 9

無

産業上の利用可能性(IA)

請求の範囲

1-9

有

請求の範囲

無

2. 文献及び説明(PCT規則70.7)

請求項1-7について(新規性、進歩性あり)

国際調査報告で引用された文献1-4には、アナターゼ型チタニアもしくはアナターゼ型チタニアを含む複合酸化物の製造方法において、金属酸化物含有ゲル体を100℃以下の温度で水分と反応させる点については記載されていない。また本願請求項1-7に係る発明は100℃以下という従来よりも低い温度条件下でアナターゼ型チタニアもしくはアナターゼ型チタニア含有複合酸化物のバルク、薄膜等を製造することができるという効果を奏するものである。

請求項8, 9について(新規性、進歩性なし)

国際調査報告で引用された文献4:JP, 9-241038, A(東陶機器株式会社)には、基体上に形成された平均結晶子径が8nm~21nmのアナターゼ型酸化チタン薄膜が記載されている(国際調査報告で引用された文献4、実施例、特に表1参照)。本願請求項8, 9に係る発明は明細書の記載から(特に実施例2, 3)、10~30nmのアナターゼ微結晶からなるチタニア薄膜であると認められ、ものとして見た際国際調査報告で引用された文献4発明と本願請求項8, 9に係る発明との間には差異は認められない。

また出願人は本願発明は薄膜のみの形態に限られない旨、本願発明はシリカなどの他の酸化物マトリックス中にアナターゼ微結晶が分散したものである旨主張するが、請求項8, 9に係る発明は薄膜の形態を含むものであり、さらに現在の請求項8, 9はシリカ等を含まないものも包含することから該出願人の主張も認められない。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(51) 国際特許分類6 C01G 23/04, 23/00	A1	(11) 国際公開番号 WO00/46154 (43) 国際公開日 2000年8月10日(10.08.00)
(21) 国際出願番号 PCT/JP99/00477 (22) 国際出願日 1999年2月4日(04.02.99) (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 科学技術振興事業団(JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY CORPORATION)[JP/JP] 〒332-0012 埼玉県川口市本町4丁目1番8号 Saitama, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 南 努(MINAMI, Tsutomu)[JP/JP] 〒589-0023 大阪府大阪狭山市大野台2-7-1 Osaka, (JP) 辰巳砂昌弘(TATSUMISAGO, Masahiro)[JP/JP] 〒599-8126 大阪府堺市大美野128-16 Osaka, (JP) 松田厚範(MATSUDA, Atsunori)[JP/JP] 〒586-0082 大阪府河内長野市緑ヶ丘中町12-5 Osaka, (JP) (74) 代理人 弁理士 西澤利夫(NISHIZAWA, Toshio) 〒150-0042 東京都渋谷区宇田川町37-10 麻仁ビル6階 Tokyo, (JP)		(81) 指定国 JP, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE) 添付公開書類 国際調査報告書
(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING ANATASE TITANIA OR COMPOSITE OXIDE CONTAINING ANATASE TITANIA (54) 発明の名称 アナターゼ型チタニアもしくはアナターゼ型チタニア含有複合酸化物の製造方法 (57) Abstract A novel process for producing anatase titania or a composite oxide containing anatase titania which is useful as a photocatalyst, bactericidal material, or antibacterial material and can be produced in various shapes at a temperature as low as 100 °C or below, characterized by forming a gel comprising a metal oxide from a solution of a hydrolyzable titanium compound and then reacting the gel with water at 100 °C or lower to produce the target titania or composite oxide. <div data-bbox="893 1239 1445 1974"><p>16.5 TiO₂, 83.5 SiO₂ + PEG... (90°C 1h 乾燥)</p><p>16.5 TiO₂/83.5 SiO₂ + PEG₆₀₀ (DRYING AT 90°C FOR 1 hr)</p><p>湿水 100°C - 1h 処理後 AFTER 1 hr-TREATMENT WITH 100°C WATER</p><p>PEGを含むTiO₂-SiO₂複合体を温水処理した場合のIRスペクトルの変化 CHANGE IN IR SPECTRUM OF TiO₂/SiO₂ COMPOSITE CONTAINING PEG THROUGH TREATMENT WITH HOT WATER</p></div>		

この出願の発明は、光触媒、殺菌材、抗菌材料として有用で、しかも種々の形状のものとして、100℃以下の低温で製造することのできる新しいアナターゼ型チタニアもしくはアナターゼ型チタニアを含有する複合酸化物の製造方法として、加水分解性を有するチタニウム化合物を含む溶液から金属酸化物を含むゲル体を形成し、その後このゲル体を100℃以下の温度で水分と反応されたアナターゼ型チタニアもしくはアナターゼ型チタニアを含む複合酸化物を製造することを特徴とするアナターゼ型チタニアもしくはアナターゼ型チタニア含有複合酸化物の製造方法を提供する。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AG	アンティグア・バーブーダ	DZ	アルジェリア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AL	アルバニア	EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AU	オーストラリア	FR	フランス	LS	レソト	SK	スロヴァキア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LV	ラトヴィア	SN	セネガル
BS	バルバドス	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
BE	ベルギー	GE	グルジア	MA	モロッコ	TD	チャード
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BJ	ベナン	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BR	ブラジル	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TR	トルコ
BY	ベラルーシ	GW	ギニア・ビサウ			TT	トリニダード・トバゴ
CA	カナダ	HR	クロアチア	ML	マリ	TZ	タンザニア
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CH	スイス	IE	アイルランド	MW	マラウイ	US	米国
CJ	コートジボアール	IL	イスラエル	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CM	カメルーン	IN	インド	MZ	モザンビーク	VN	ヴェトナム
CN	中国	IS	アイスランド	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラヴィア共和国
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NL	オランダ	ZA	南アフリカ
CU	キューバ	JP	日本	NO	ノルウェー	ZW	ジンバブエ
CY	キプロス	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド		
CZ	チェッコ	KG	キルギスタン	PL	ポーランド		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	KR	韓国	RO	ルーマニア		

明 細 書

アナターゼ型チタニアもしくはアナターゼ型
チタニア含有複合酸化物の製造方法

技術分野

この出願の発明は、アナターゼ型チタニアもしくはアナターゼ型チタニア含有複合酸化物の製造方法に関するものである。さらに詳しくは、この出願の発明は、光触媒、殺菌材、抗菌材等として有用で、しかも種々の形状のものとして、100℃以下の低温で製造することのできる新しいアナターゼ型チタニアもしくはアナターゼ型チタニアを含有する複合酸化物の製造方法に関するものである。

背景技術

チタニウム (Ti) の酸化物としてのチタニア、特にアナターゼ型チタニアは、光分解触媒、光電池の電極材料等として知られているものであって、近年では、光反応作用による殺菌材、抗菌材としても有用であることが注目されている。

従来報告されているこれらチタニアの製造方法やその機能を概観すると次のとおりである。

純粋な TiO_2 膜に関しては、チタニウムイソプロポキシシドのエタノール溶液に希塩酸を加えディップコーティングにより透明導電性酸化スズ膜をコートしたガラス基板上にチタニア (TiO_2) 膜を形成し、さらに 500℃で熱

処理を行うことによってアナターゼ微結晶が析出した薄膜が作製できることと、得られた薄膜が光電気化学膜として作用することが報告されている (T. Yoko, K. Kamiya and S. Sakka, 窯業協会誌、95 (1987) 150.)。また、 TiO_2 のコロイド溶液を透明導電性酸化スズ膜をコートしたガラス基板上に $450^\circ C$ で塗布成膜したものが光電池の電極として高い効率を示すことが報告されている (B. O'Regan and M. Gretzel, Nature, 353 (1991) 737.)。

一方、 $TiO_2 - SiO_2$ 系に関しては、ビスアセチルアセトナートチタニウムジイソプロポキシドあるいはビスアセト酢酸エチルチタニウムジイソプロポキシドとケイ酸を用いて $TiO_2 - SiO_2$ 系複合酸化物が作製されることと、アナターゼ相を析出させるためには $94 mol\%$ TiO_2 を含む場合には $500^\circ C$ 以上、 $89 \sim 67 mol\%$ TiO_2 を含む場合には $750^\circ C$ 以上の高温での熱処理が必要であること、さらに $50 mol\%$ TiO_2 を含む場合には $1000^\circ C$ で熱処理を行っても非晶質であることが報告されている (Y. Abe, N. Sugimoto, Y. Nagano and T. Misono, J. Non-Cryst., 104 (1988) 164.)。また、RFースパッタリング法を用い、アルゴン-酸素混合スパッタガス、基板温度 $200^\circ C$ 、パワー $200 W$ で成膜を行った場合に、 TiO_2 含量が $2.3 \sim 67 mol\%$ の範囲で全て非晶質であることが報告されている。

また、チタニウムノルマルブトキシドとシリコンテトラエトキシドを出発原料に用い、希塩酸で加水分解を行った

溶液から TiO_2 を 16.5 mol % 含有する TiO_2 - SiO_2 系薄膜を形成し、350℃で熱処理を行った場合には非晶質であるが、さらにこれを1気圧程度の加圧水蒸気に暴露することによってはじめてアナターゼ TiO_2 微結晶が析出することが報告されている (A. Matsuda, T. Kogure, Y. Matsuno, S. Katayama, T. Tsuno, N. Tohge and T. Minami, J. Am. Ceram. Soc., 76 (1993) 2699)。

しかし、アナターゼ型 TiO_2 を生成するためには、 TiO_2 単成分でも450℃以上の高温熱処理を必要とし、さらに TiO_2 - SiO_2 系等の複合酸化物の系においてはさらに高い熱処理や煩雑な操作が必要であった。従って、例えば有機高分子基板などの耐熱性の低い基板や高温や減圧および高圧に弱い生体組織にアナターゼ型チタニアもしくはアナターゼ型チタニアを含む複合酸化物を形成することは基本的に不可能であった。

そこで、この出願の発明は、以上のとおりの従来技術の問題点を解消し、より温和な条件の低い温度で、しかも常圧においてアナターゼ型チタニアもしくはアナターゼ型チタニア含有の複合酸化物の製造を可能とし、これによってこれらを耐熱性の低い高分子材料や生体組織をはじめ種々の基板に形成することをも可能とし、さらには、アナターゼ型チタニアもしくはアナターゼ型チタニアを含む複合酸化物を、バルク、薄膜、ファイバー、粉末等の種々の形状として形成することも可能とする、新しい製造方法を提供することを課題としている。

発明の開示

この出願の発明は、上記の課題を解決するものとして、加水分解性を有するチタニウム化合物を含む溶液から金属酸化物を含むゲル体を形成し、その後このゲル体を100℃以下の温度で水分と反応させることを特徴とするアナターゼ型チタニアもしくはアナターゼ型チタニアを含む複合酸化物の製造方法を提供する。

また、この出願の発明は、前記方法において、加水分解性を有するチタニウム化合物を含む溶液が有機高分子を含み、ゲル体が金属酸化物と有機高分子を含む有機無機複合体である方法や、ゲル体と水分との反応を温水で行う方法、温水に機能性分子あるいは金属イオンを溶解しておいてアナターゼ型チタニアもしくはアナターゼ型チタニアを含む複合酸化物に機能性分子や金属微粒子をドーピングする方法、薄膜として基体上に製造する方法等をも提供する。

そして、さらにこの出願の発明は、前記方法により得られたアナターゼ型チタニアもしくはアナターゼ型チタニアを含む複合酸化物そのものも提供する。

特に、この出願の発明によれば、従来技術では作成が困難であった透明なアナターゼ型チタニア薄膜もしくはアナターゼ型チタニア含有複合酸化物薄膜を、種々の基体上に低温プロセスで形成することが可能になるため、その応用分野が極めて広く有望である。

図面の簡単な説明

図1は、この発明の実施例1の薄膜の一部断面の高分解

透過電子顕微鏡写真を示した図である。

1 : アナターゼ型チタニア

2 : $\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$ 系複合酸化物

3 : トリスビピリジニルテニウム (II) 錯体

図 2 は、画像処理した図 1 をフーリエ変換して格子縞解析した結果を示した図である。

スポット : アナターゼ TiO_2 に特徴的な (1 0 1) 面と (1 0 3) 面に対応する。

図 3 は、実施例 1 の温水処理前後の薄膜の赤外吸収スペクトルを示した図である。

2900 cm^{-1} および 1350 cm^{-1} 付近の吸収スペクトルはポリエチレングリコールに帰属される。 955 cm^{-1} のピークは主として $\text{Ti}-\text{O}-\text{Si}$ 結合に帰属される。

発明を実施するための最良の形態

この出願の発明は、以上のとおりの特徴をもつものであるが、以下に詳しくその実施の形態について説明する。

まず再度、この出願の基本について説明すると、この発明は、加水分解性を有するチタニウム化合物を少なくとも含む溶液から金属酸化物を含むゲル体を形成し、その後金属酸化物を含むゲル体を水分と反応させることでアナターゼ型チタニアもしくはアナターゼ型チタニアを含む複合酸化物を、従来技術に比べてはるかに温和な条件として、より低温で製造することを可能としていることである。このような特徴をもつこの出願の発明は、加水分解性を有するチタニウム化合物の加水分解・重縮合物が 100°C 以下の

温水などによって、従来の常識に反し緻密化および結晶化を生じるという発見とゲル体への有機高分子の添加が、温水処理によるアナターゼ結晶の析出を促進するという発見によってなされたものである。

この発明における加水分解性を有するチタニウム化合物としては各種のものであってよく、たとえば、テトライソポロポキシチタン ($\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$)、テトラノルマルブトキシチタン ($\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_4$)、テトラキス(2-エチルヘキシルオキシ)チタン ($\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9)_4$)、テトラステアリルオキシチタン ($\text{Ti}(\text{OC}_{18}\text{H}_{37})_4$)、ジイソプロポキシビスアセチルアセトナートチタン ($\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_2(\text{OC}(\text{CH}_3)\text{CHCOCH}_3)_2$)、ジイソプロポキシビスアセテト酢酸エチルチタン ($\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_2(\text{OC}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{CHCOCH}_3)_2$)、四塩化チタン (TiCl_4) などの金属アルコキシド、有機酸金属塩、金属塩化物もしくはこれらの誘導体が挙げられる。出発原料としては、これらのうちの1種類あるいは2種類以上を組み合わせることもできる。なかでも、比較的、水分との反応性が高いテトライソポロポキシチタン、テトラノルマルブトキシチタン、四塩化チタンなどが好ましい。

また、アナターゼ型チタニアを含む複合酸化物を合成する際には、目的、用途等に応じてSi, Al, B, P, Ta, Zr, Sn, V, W等の各種金属のアルコキシド、有機酸金属塩、金属塩化物もしくはこれらの誘導体と組み合

わせて複合酸化物を構成することができる。これらの出発原料も、1種もしくは2種類以上を組み合わせて使用することができる。

出発原料は、溶媒に溶解し、必要に応じて酸あるいは塩基の触媒を用いて加水分解を行う。その際の溶媒としてメタノール、エタノール、2-プロパノール、1-ブタノールなどのアルコール類の他、ベンゼン、トルエン、ヘキサン等の炭化水素や、ハロゲン化炭化水素、テトラヒドロフラン（THF）、アセトニトリル、DMF、DMSO等の各種有機溶媒が挙げられる。また、加水分解触媒としては、塩酸、硝酸、酢酸、硫酸、リン酸などの鉱酸や有機酸、またアンモニア、アミンなどの塩基が例示できる。

そして、この発明の方法においては、最終的に得られるアナターゼ型チタニアもしくはアナターゼ型チタニアを含む複合酸化物の比表面積や細孔特性を制御することを目的として加水分解性を有するチタニウム化合物を少なくとも含む溶液に有機高分子を添加することができる。得られるゲル体を金属酸化物と有機高分子を含む有機無機複合体とし、さらにこの有機高分子を溶媒で溶出することで比表面積や細孔特性を制御されたアナターゼ型チタニアもしくはアナターゼ型チタニアを含む複合酸化物が合成できる。また、ゲル体へ予め添加した有機高分子は、温水処理によって溶出し、有機高分子がゲル中で占有していた体積が空孔となり温水の浸透を容易にし、ゲル体内部らのアナターゼ結晶の析出を促進する作用をする。

このような有機高分子としては、ポリエチレングリコー

ル、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどのポリアルキルエーテル類、酢酸セルロース、硝酸セルロース、ヒドロキシプロピルセルロースなどのポリエーテルグリコール類、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニルなどの水溶性を有する有機高分子が例示できる。なかでも、温水によって容易に溶出することができるポリアルキルエーテル類が好ましい。添加する有機高分子の量は、最終的に得られるアナターゼ型チタニアもしくはアナターゼ型チタニアを含む複合酸化物の比表面積、細孔特性あるいはアナターゼ結晶の分散性によって変えることができる。有機高分子の添加量が多くなるほど比表面積、細孔体積は大きくなる。また、比表面積、細孔体積が大きくなるほどアナターゼ結晶の析出が促進され、その分散性もよくなる。なお、有機高分子は複合酸化物に対して重量比で任意の割合、たとえば0.01～100程度とすることができるが、合成や用途機能性等の観点からは、0.1から10の範囲にすることが好ましい。

加水分解性を有するチタニウム化合物から誘導した金属酸化物を含むゲル体を100℃以下の温度で水分と反応させるのは、温水で処理することによって容易に達成できる。温水の温度は、100℃以下の任意の温度で設定できるが、50℃以上とすることが処理速度を高める上で好ましい。100℃以下の温度での水分との反応は、常圧条件とすることができる。もちろん所望によっては減圧もしくは加圧してもよい。

この発明によれば、前記温水に機能性分子を溶解してお

くことによってアナターゼ型チタニアもしくはアナターゼ型チタニアを含む複合酸化物金属酸化物に該機能性分子をドーピングすることができる。機能性分子としては、トリスビピリジンルテニウム(Ⅱ)錯体、(2, 2'-ビピリジン)[2-(2-ピリジル)ベンズイミダゾール]ルテニウム(Ⅱ)錯体などの光電池用ルテニウム錯体、ローダミンBやローダミン6G、クマリンなどのレーザー用色素、スピロピラン、メチルバイオローゲンなどのフォトクロミック色素などが挙げられる。同様に温水に金属イオンを溶解しておき、さらに還元処理を行うことによりアナターゼ型チタニアもしくはアナターゼ型チタニアを含む複合酸化物金属酸化物に該金属微粒子を担持させることができる。金属イオンとしては、たとえば白金、金、銀、銅などの貴金属イオンが例示できる。もちろんこれに限定されることはない。

また、この出願の発明においては、薄膜、粉末、バルク等の各種の形状として、アナターゼ型チタニアもしくはアナターゼ型チタニアを含む複合酸化物等を形成することができる。

薄膜を基体として形成する際には、加水分解性を有するチタニウム化合物等を少なくとも含む溶液からディッピング法あるいはスピンコーティング法で基体上に金属酸化物を含むゲル薄膜を形成し、その後該金属酸化物を含むゲル薄膜を水分と反応させることでアナターゼ型チタニアもしくはアナターゼ型チタニアを含む複合酸化物薄膜とすることができる。基体はガラス、セラミックス、金属、高分子、

生体組織など任意の基体が使用できる。特に、高分子、生体組織など耐熱性の低い材料や減圧あるいは加圧環境下での耐性に乏しい材料は、本発明の低温合成の効果を有効に発揮できるので好ましい。また石英ガラス、ソーダライムガラス、アルカリアミノシリケートガラス、アルカリボロシリケートガラス、多成分系無アルカリガラス、低膨張結晶化ガラス等のガラス基板に透明導電性薄膜などを形成したものは、光電池の電極として使用することができる。

粉末粒子を形成する際には、加水分解性を有するチタニウム化合物を少なくとも含む溶液を、酸性条件下で加水分解した後、塩基性溶液に滴下することによって調製することができる。粒子は、一旦遠心分離等の手法を用いて回収し、必要に応じて、乾燥あるいは熱処理を行った後、適当な分散媒に再分散させて水と反応させることができる。

たとえば以上説明したとおりのこの発明の方法により、加水分解性を有するチタニウム化合物を少なくとも含む溶液から金属酸化物を含むゲル体を形成し、その後ゲル体を100℃以下の温度において水分と反応させることでアナターゼ型チタニアもしくはアナターゼ型チタニアを含む複合酸化物を低温で合成することが可能となる。特に、この発明において、温水などの水分子は加水分解性を有するチタニウム化合物の加水分解一重縮合物を攻撃し、他の酸化物との結合の解離、 TiO_2 成分の凝集、核生成、核成長を促進する作用を有するため100℃以下のきわめてソフトな条件でアナターゼ型チタニアの生成を実現している。

また、加水分解性を有するチタニウム化合物を少なくと

も含む溶液に添加する有機高分子は、得られる金属酸化物の比表面積や細孔特性を制御し、アナターゼ結晶相の析出を促進する作用を有している。

この発明によるアナターゼ型チタニアもしくはアナターゼ型チタニアを含む複合酸化物は、薄膜、ファイバー、粉末、バルク体など種々の形状のものが作製できる。特に、本発明によれば、従来技術では作製が困難であった透明なアナターゼ型チタニア薄膜もしくはアナターゼ型チタニア含有複合酸化物薄膜を、種々の基板上に低温プロセスで形成することが可能になるため、その応用分野が極めて広く有望である。そして、この発明によるアナターゼ型チタニアもしくはアナターゼ型チタニアを含む複合酸化物は、光触媒として応用が可能である。具体的には、光電池の電極材料、水や有機物の光分解触媒、窒素酸化物や二酸化炭素などの大気汚染物質の光還元触媒、あるいは有害微生物に対する殺菌、抗菌剤として用いることができる。特に、この発明によるアナターゼ型チタニアもしくはアナターゼ型チタニアを含む複合酸化物は、100℃以下の低温でアナターゼ型チタニアを析出させることが可能なため、従来形成が困難であった、有機高分子、生体組織等にも形成することができる。

実施例

以下に実施例を示し、さらに詳しくこの発明について説明する。なお、添付の図面の図1は、この発明の実施例1の薄膜の一部断面の高分解透過電子顕微鏡写真に基づく図

であって、アナターゼ型チタニア 1 を含む $TiO_2 - SiO_2$ 系複合酸化物中 2 にトリスビピリジニルテニウム

(II) 錯体 3 を高分散させたものを示している。図 2 は、画像処理した図 1 をフーリエ変換して格子縞解析した結果であり、アナターゼ TiO_2 に特徴的な、(101) 面と (103) 面に対応する位置にスポットが観察されている。

(実施例 1)

シリコンテトラエトキシド 1 モルに対してエチルアルコール 5 モルからなる溶液を調製した。この溶液に希塩酸 (3 重量%) を添加し室温で 30 分間攪拌することにより加水分解をおこなった。ここでシリコンアルコキシドに対する水のモル比は 4 とした。さらにこの溶液に、最終的に二酸化チタニウムと二酸化珪素との酸化物のモル比が 16.5 : 83.5 になるようにチタニウムテトラノルマルブトキシドを溶解し 30 分間攪拌して加水分解をおこなった。得られた溶液は、無色透明であり基体に塗布して形成される被膜の厚みを調整するためにさらにエチルアルコールで希釈した。この溶液に平均分子量が 600 のポリエチレングリコール (PEG) を最終生成酸化物である二酸化チタンおよび二酸化珪素にたいする重量比で $(PEG) / (TiO_2 + SiO_2) = 1.0$ になるように加え均一に溶解したものを塗布溶液とした。

上記溶液中にシリコンウエハ基板および無アルカリガラス基板を浸漬して、それぞれの基板上にポリエチレングリコールおよびチタニウム有機化合物とシリコン有機化合物との加水分解-縮重合物とからなるゲル膜を被覆した。こ

れらを 90℃で30分間加熱して乾燥をおこなった。上記操作によってポリエチレングリコールを含む 16.5 TiO₂・83.5 SiO₂ ゲル膜を得た。これをトリスビピリジニルテニウム(Ⅱ)ジクロリドの 10⁻³M の温水(100℃)に1時間浸漬した。温水処理によりポリエチレングリコールが溶出した直後の薄膜の気孔率は、約35%になっていることがわかった。次に、温水処理前後の薄膜の赤外吸収スペクトルと透過電子顕微鏡観察を行った。図3に示した赤外吸収スペクトルから、温水処理によって、ポリエチレングリコールに帰属される 2900 cm⁻¹ および 1350 cm⁻¹ 付近の吸収スペクトルが完全に消失し、ポリエチレングリコールがゲル膜から溶出したことがわかった。また、主として Ti-O-Si 結合に帰属される 955 cm⁻¹ のピーク強度が顕著に減少し、Ti-O-Si 結合が解離していることがわかった。温水処理を行う前の膜は、ポリエチレングリコールを含む均質な 16.5 TiO₂・83.5 SiO₂ 非晶質ゲル膜であるが、トリスビピリジニルテニウム(Ⅱ)ジクロリドの 10⁻³M の温水(100℃)に1時間浸漬した薄膜は、前出の図1の高分解透過電子顕微鏡写真から、10から30nmのアナターゼ型チタニア1を含む TiO₂-SiO₂ 系複合酸化物2中にトリスビピリジニルテニウム(Ⅱ)錯体3が分散していることがわかった。アナターゼ型チタニアは、図2のフーリエ変換して格子縞解析した結果によっても確認される。

なお、薄膜は、ルテニウム錯体の吸収により黄色透明を呈した。また、膜組成の分析結果より、温水処理によって

S i O₂成分が溶出していることと、それがアナターゼ結晶の析出を促進していることがわかった。

以上の結果から、高々100℃の低温プロセスでアナターゼ型チタニアを含む複合酸化物および機能性分子を含むアナターゼ型チタニア含有複合酸化物を合成できることが明らかとなった。

(実施例2)

チタニウムテトラノルマルブトキシド1モルに対してエチルアルコール5モルからなる溶液を調製した。この溶液に希塩酸(3重量%)を添加し室温で30分間攪拌することにより加水分解をおこなった。得られた溶液は、無色透明であり基体に塗布して形成される被膜の厚みを調整するためにさらにエチルアルコールで希釈した。この溶液に平均分子量が600のポリエチレングリコール(PEG)を最終生成酸化物である二酸化チタンにたいする重量比で $(PEG)/(TiO_2) = 1.0$ になるように加え均一に溶解したものを塗布溶液とした。

上記溶液中にシリコンウエハ基板および無アルカリガラス基板を浸漬して、それぞれの基板上にポリエチレングリコールおよびチタニウム有機化合物の加水分解・重縮合物とからなるゲル膜を被覆した。これらを90℃で30分間加熱して乾燥をおこなった。上記操作によってポリエチレングリコールを含むTiO₂ゲル膜を得た。これを温水(100℃)に5時間浸漬した。温水処理前後の薄膜の赤外吸収スペクトルと透過電子顕微鏡観察を行った。赤外吸収スペクトルから、温水処理によって、ポリエチレングリ

コールに帰属される 2900 cm^{-1} および 1350 cm^{-1} 付近の吸収スペクトルが完全に消失し、ポリエチレングリコールがゲル膜から溶出したことがわかった。また、主として $\text{Ti}-\text{OH}$ 結合に帰属される 1000 cm^{-1} のピーク強度が減少し、 TiO_2 の重合が促進されていることがわかった。透過電子顕微鏡観察から温水処理を行う前の膜は、ポリエチレングリコールを含む均質な TiO_2 非晶質ゲル膜であることがわかった。一方、温水 (100°C) に5時間浸漬した薄膜は、 10 から 30 nm のアナターゼ微結晶からなる透光性チタニアになっていることがわかった。以上の結果から、高々 100°C の低温プロセスでアナターゼ型チタニアを合成できることが明らかとなった。

(実施例 3)

実施例 2 と同じ操作をポリエチレンテレフタレート (PET) 基板を用いて行った。透過電子顕微鏡観察から温水 (100°C) に5時間浸漬した薄膜は、 10 から 30 nm のアナターゼ微結晶からなる透光性チタニアになっていることがわかった。以上の結果から、高々 100°C の低温プロセスでアナターゼ型チタニアを高分子基板上にも合成できることが明らかとなった。

(実施例 4)

実施例 2 と同じ操作を $x\text{ TiO}_2 \cdot (100-x)\text{ SiO}_2$ 系 ($x = 20, 40, 60, 80\text{ mol}\%$) を選んで行った。透過電子顕微鏡観察から温水 (100°C) に5時間浸漬した薄膜は、 10 から 30 nm のアナターゼ型チタニアを含有する $\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ 系透明複合酸化物膜に

なっていることがわかった。以上の結果から、高々100℃の低温プロセスでアナターゼ型チタニアを含む複合酸化物を合成できることが明らかとなった。

(実施例5)

実施例4と同じ操作を $x\text{TiO}_2 \cdot (100-x)\text{Al}_2\text{O}_3$ 系および $x\text{TiO}_2 \cdot (100-x)\text{ZrO}_2$ 系($x=20, 40, 60, 80\text{mol}\%$)を選んで行った。 Al_2O_3 および ZrO_2 の出発原料には、アセチルアセトンで安定化したアルミニウムテトラセカンダリーブトキシドおよびジルコニウムテトラノルマルブトキシドをそれぞれ用いた。透過電子顕微鏡観察から温水(100℃)に5時間浸漬した薄膜は、10から30nmのアナターゼ型チタニアを含有する $\text{TiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系および $\text{TiO}_2-\text{ZrO}_2$ 系透明複合酸化物膜になっていることがわかった。以上の結果から、高々100℃の低温プロセスでアナターゼ型チタニアを含む種々の複合酸化物を合成できることが明らかとなった。

(実施例6)

実施例1～5では、薄膜作製結果について記載したが、同様の結果を微粒子作製の実験においても得た。

(比較例1)

実施例2と同じ塗布溶液を調製し、シリコンウエハ基板および無アルカリガラス基板を浸漬して、それぞれの基板上にポリエチレングリコールおよびチタニウム有機化合物の加水分解-縮重合物とからなるゲル膜を被覆した。これらを90℃で30分間加熱して乾燥をおこなった。上記操

作によってポリエチレングリコールを含む TiO_2 ゲル膜を得た。これを大気中 $350^\circ C$ で 1 時間熱処理を行った。赤外吸収スペクトルからこの熱処理によってポリエチレングリコールが完全に熱分解して消失したことがわかった。透過電子顕微鏡の観察から、得られた TiO_2 膜にアナターゼ結晶は観察されず、多孔性非晶質膜になっていることがわかった。

(比較例 2)

ポリエチレングリコールを添加しない条件で、シリコンテトラエトキシド、チタニウムテトラノルマルブトキシド、エチルアルコール、希塩酸からなる塗布溶液を調製した。

上記溶液中にシリコンウエハ基板および無アルカリガラス基板を浸漬して、それぞれの基板上にチタニウム有機化合物の加水分解・重縮合物とからなる TiO_2-SiO_2 ゲル膜を被覆した。これらを $90^\circ C$ で 30 分間加熱して乾燥をおこなった。上記操作によって TiO_2-SiO_2 ゲル膜を得た。得られた薄膜の気孔率は、約 9 % であり、実施例 1 のポリエチレングリコールを添加して、これを溶出させた薄膜に比べ気孔率は小さいことがわかった。これを温水 ($100^\circ C$) に 5 時間浸漬した。温水処理前後の薄膜の赤外吸収スペクトルと透過電子顕微鏡観察を行った。赤外吸収スペクトルから、温水処理によって、主として $Ti-O-Si$ 結合に帰属される 955 cm^{-1} のピーク強度が減少し、 $Ti-O-Si$ 結合が解離していることがわかった。透過電子顕微鏡観察から温水処理を行う前の膜は、 TiO_2-SiO_2 系非晶質ゲル膜であることがわかった。

一方、温水（100℃）に1時間浸漬した薄膜は、その表面にわずかに10から30nmのアナターゼ型チタニアが析出していることがわかった。以上の結果から、有機高分子の添加および溶出によって生じた細孔は水とTiO₂成分との反応を効率的に行わせる作用をしていることがわかった。

産業上の利用可能性

以上詳しく説明したように、この出願の発明により、加水分解性を有するチタニウム化合物を少なくとも含む溶液から金属酸化物を含むゲル体を形成し、その後該金属酸化物を含むゲル体を100℃以下の温度で水分と反応させることでアナターゼ型チタニアもしくはアナターゼ型チタニアを含む複合酸化物を低温で合成することが可能となる。この方法によって常圧100℃以下の非常にソフトな条件でアナターゼ型チタニアもしくはアナターゼ型チタニアを含む透明複合酸化物薄膜を耐熱性の低い高分子材料や生体組織をはじめ種々の基板に形成することが可能になる。また、常圧100℃以下の非常にソフトな条件でアナターゼ型チタニアもしくはアナターゼ型チタニアを含む複合酸化物粉末を合成することが可能になる。

請 求 の 範 囲

1. 加水分解性を有するチタニウム化合物を含む溶液から金属酸化物を含むゲル体を形成し、その後このゲル体を100℃以下の温度で水分と反応させてアナターゼ型チタニアもしくはアナターゼ型チタニアを含む複合酸化物を製造することを特徴とするアナターゼ型チタニアもしくはアナターゼ型チタニア含有複合酸化物の製造方法。
2. 加水分解性を有するチタニウム化合物を含む溶液が有機高分子を含み、ゲル体が金属酸化物と有機高分子を含む有機無機複合体である請求項1の製造方法。
3. 有機高分子が水溶性有機高分子である請求項2の製造方法。
4. 加水分解性を有するチタニウム化合物がチタニウムのアルコキシドである請求項1ないし3のいずれかの製造方法。
5. ゲル体と水分との反応を温水で行う請求項1ないし4のいずれかの製造方法。
6. 温水に機能性分子あるいは金属イオンを溶解しておくことによってアナターゼ型チタニアもしくはアナターゼ型チタニアを含む複合酸化物に機能性分子や金属微粒子を

ドーブする請求項 5 の製造方法。

7. 基体上にゲル体膜を形成し、次いで水分と反応させて薄膜として製造する請求項 1 ないし 6 のいずれかの製造方法。

8. 請求項 1 ないし 7 のいずれかの方法により得られるアナターゼ型チタニアもしくはアナターゼ型チタニアを含む複合酸化物。

9. 請求項 8 記載の透明複合酸化物薄膜および透明複合酸化物薄膜付き基体。

図1

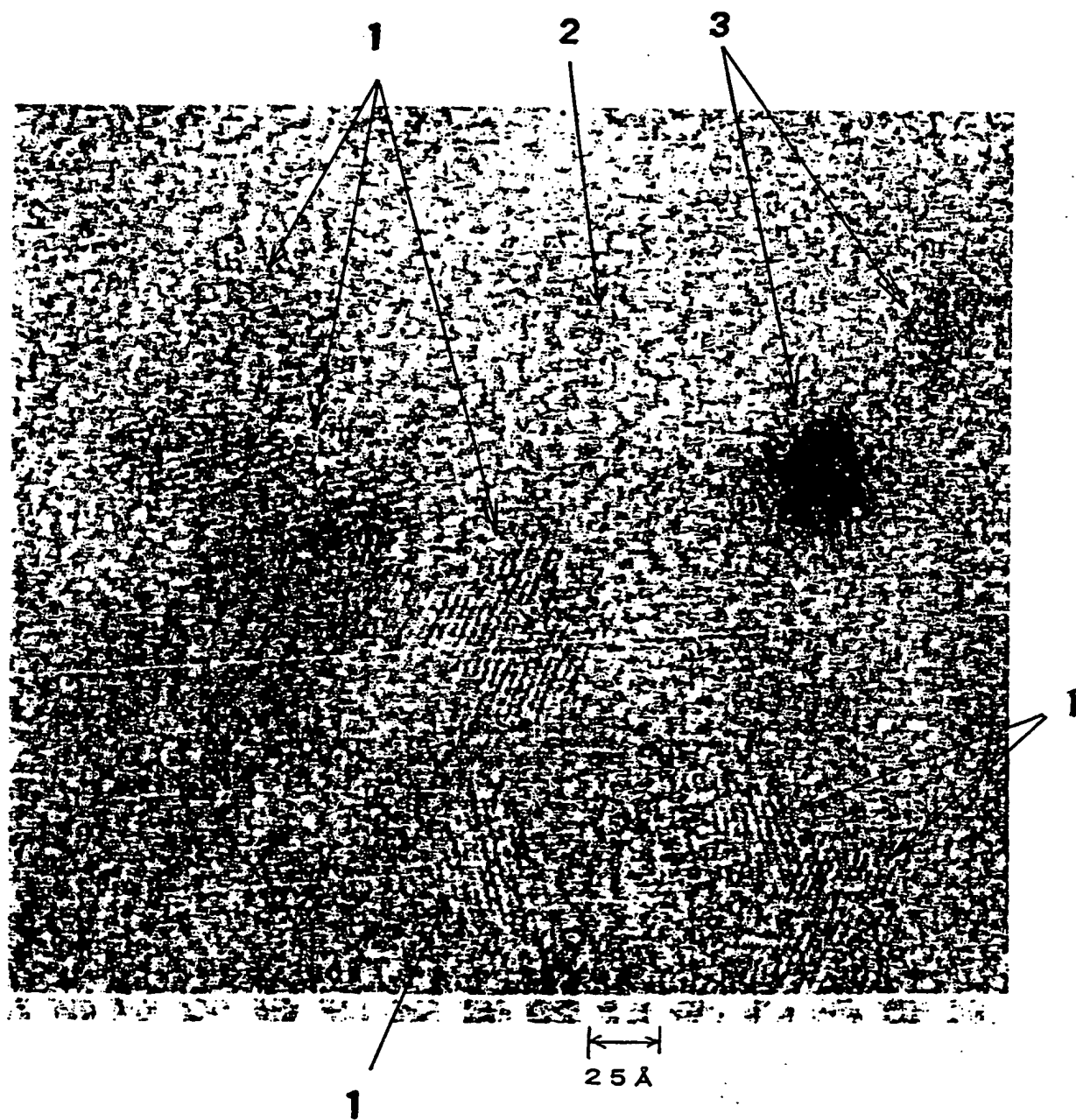
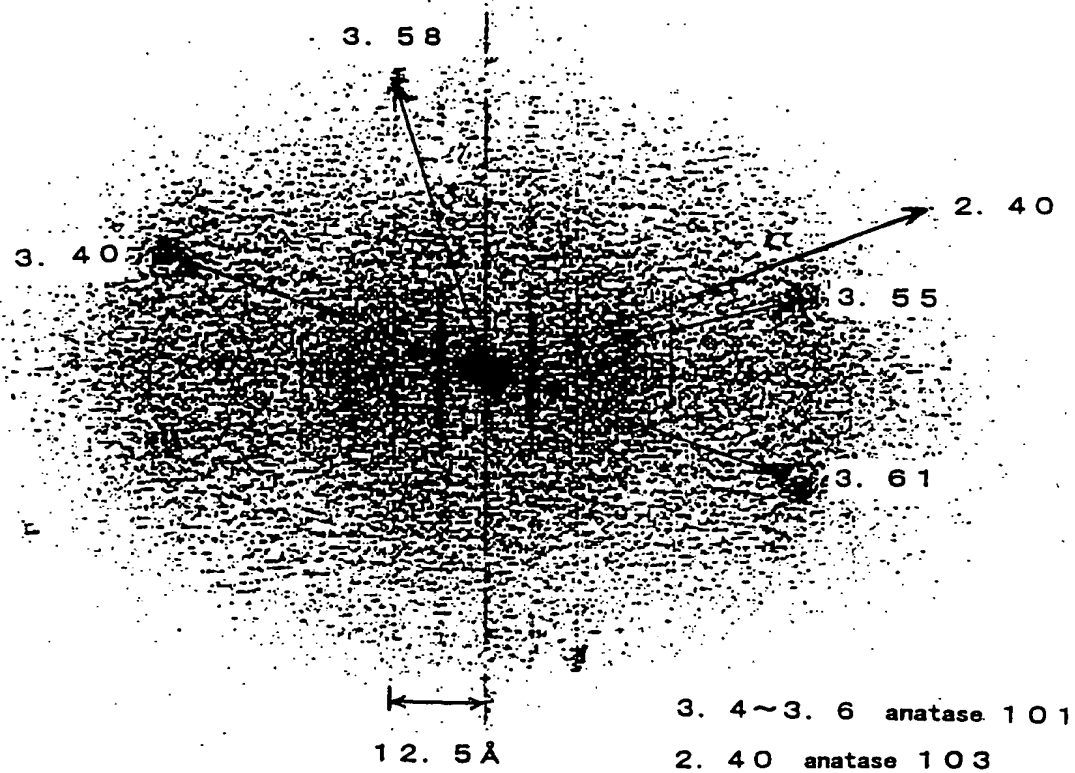




図2





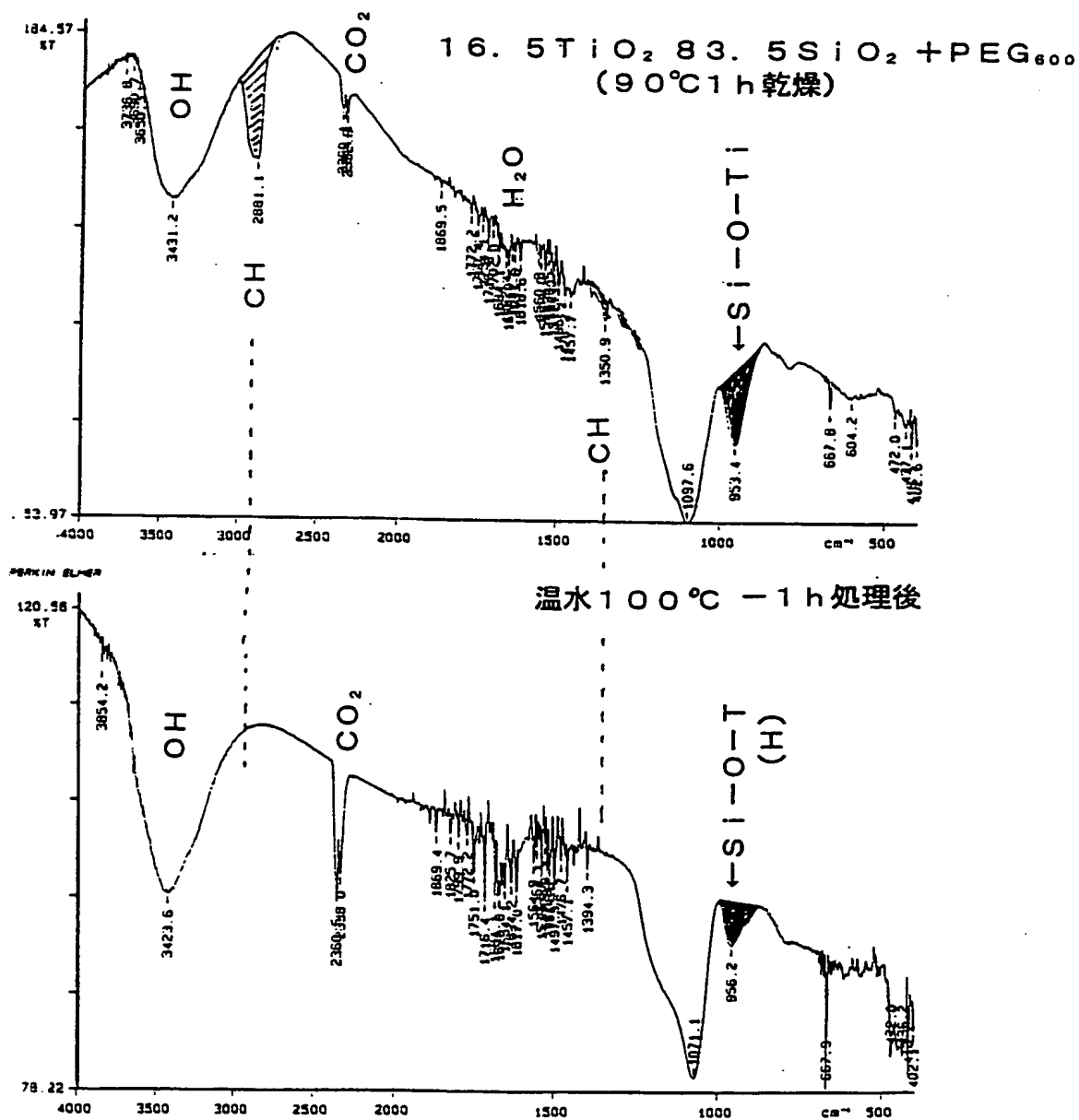
r

r

r

r

図3



PEGを含むTiO₂ - SiO₂ 複合体を温水処理した場合のIRスペクトルの変化



1

2

3

4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/00477

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁶ C01G23/04, C01G23/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁶ C01G23/04, C01G23/00, C01B33/12, B01J21/06, B01J35/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1999

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 08-099041, A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology), 16 April, 1996 (16. 04. 96), Claims ; Par. Nos. [0016] to [0021] (Family: none)	1-9
A	JP, 11-011912, A (Fuji Xerox Co., Ltd.), 19 January, 1999 (19. 01. 99), Claims ; Par. Nos. [0012], [0022], [0023], [0041] to [0055] (Family: none)	1-9
A	JP, 10-236824, A (Showa Denko K.K.), 8 September, 1998 (08. 09. 98), Claims ; Par. No. [0009] (Family: none)	1-9
X	JP, 09-241038, A (TOTO Ltd.), 16 September, 1997 (16. 09. 97), Claims ; Par. Nos. [0015] to [0026] ; Table 1 & WO, 9629375, A1 & AU, 9650140, A & EP, 816466, A1 & DE, 19681289, T & BR, 9607868, A & MX, 9707108, A1	8, 9

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
2 June, 1999 (02. 06. 99)

Date of mailing of the international search report
15 June, 1999 (15. 06. 99)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



c.

J

B.

4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁶ C01G 23/04, C01G 23/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁶ C01G23/04, C01G23/00, C01B33/12, B01J21/06, B01J35/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-1999年

日本国登録実用新案公報 1994-1999年

日本国実用新案登録公報 1996-1999年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 08-099041, A(工業技術院長) 16. 4月. 1996 (16. 04. 96) 特許請求の 範囲, 【0016】 - 【0021】 (ファミリーなし)	1 - 9
A	JP, 11-011912, A(富士ゼロックス株式会社) 19. 1月. 1999 (19. 01. 99) 特許請求の範囲, 【0012】, 【0022】 - 【0023】, 【0041】 - 【0055】 (ファミリーなし)	1 - 9
A	JP, 10-236824, A(昭和電工株式会社) 8. 9月. 1998 (08. 09. 98) 特許請 求の範囲, 【0009】 (ファミリーなし)	1 - 9

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02. 06. 99

国際調査報告の発送日

15.06.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

大工原 大二

4 G

9 3 4 3

印

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 09-241038, A (東陶機器株式会社) 16. 9月. 1997 (16. 09. 97) 特許請求の範囲, 【0015】 - 【0026】, 【表 1】 & WO, 9629375, A1 & AU, 9650140, A & EP, 816466, A1 & DE, 19681289, T & BR, 9607868, A & MX, 9707108, A1	8, 9



(51) 国際特許分類6
C01G 23/04, 23/00

A1

(11) 国際公開番号

WO00/46154

(43) 国際公開日

2000年8月10日(10.08.00)

(21) 国際出願番号

PCT/JP99/00477

(22) 国際出願日

1999年2月4日(04.02.99)

(81) 指定国 JP, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)

添付公開書類

国際調査報告書

(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について)

科学技術振興事業団(JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY CORPORATION)[JP/JP]

〒332-0012 埼玉県川口市本町4丁目1番8号 Saitama, (JP)

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ)

南 努(MINAMI, Tautomu)[JP/JP]

〒589-0023 大阪府大阪狭山市大野台2-7-1 Osaka, (JP)

炭田砂昌弘(TATSUMISAGO, Masahiro)[JP/JP]

〒599-8126 大阪府堺市大美野128-16 Osaka, (JP)

松田厚範(MATSUDA, Atsunori)[JP/JP]

〒586-0082 大阪府河内長野市緑ヶ丘中町12-5 Osaka, (JP)

(74) 代理人

弁理士 西澤利夫(NISHIZAWA, Toshio)

〒150-0042 東京都渋谷区宇田川町37-10

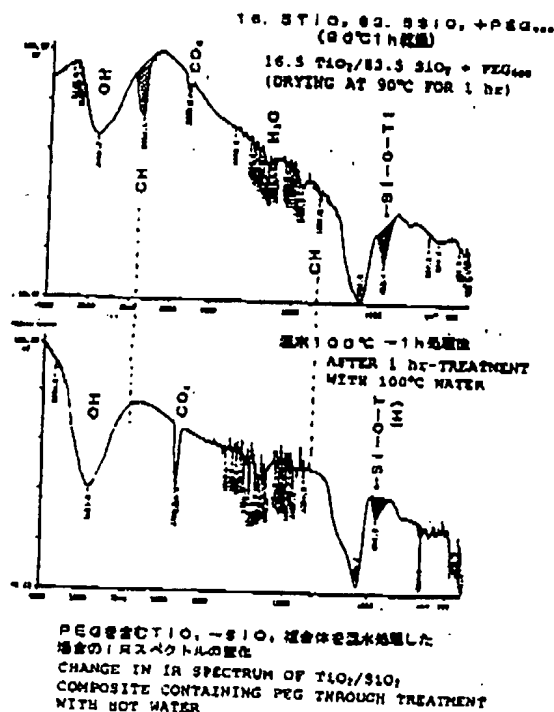
麻仁ビル6階 Tokyo, (JP)

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING ANATASE TITANIA OR COMPOSITE OXIDE CONTAINING ANATASE TITANIA

(54) 発明の名称 アナターゼ型チタニアもしくはアナターゼ型チタニア含有複合酸化物の製造方法

(57) Abstract

A novel process for producing anatase titania or a composite oxide containing anatase titania which is useful as a photocatalyst, bactericidal material, or antibacterial material and can be produced in various shapes at a temperature as low as 100 °C or below, characterized by forming a gel comprising a metal oxide from a solution of a hydrolyzable titanium compound and then reacting the gel with water at 100 °C or lower to produce the target titania or composite oxide.



THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/00477

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁶ C01G23/04, C01G23/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁶ C01G23/04, C01G23/00, C01B33/12, B01J21/06, B01J35/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1999

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 08-099041, A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology), 16 April, 1996 (16. 04. 96), Claims ; Par. Nos. [0016] to [0021] (Family: none)	1-9
A	JP, 11-011912, A (Fuji Xerox Co., Ltd.), 19 January, 1999 (19. 01. 99), Claims ; Par. Nos. [0012], [0022], [0023], [0041] to [0055] (Family: none)	1-9
A	JP, 10-236824, A (Showa Denko K.K.), 8 September, 1998 (08. 09. 98), Claims ; Par. No. [0009] (Family: none)	1-9
X	JP, 09-241038, A (TOTO Ltd.), 16 September, 1997 (16. 09. 97), Claims ; Par. Nos. [0015] to [0026] ; Table 1 & WO, 9629375, A1 & AU, 9650140, A & EP, 816466, A1 & DE, 19681289, T & BR, 9607868, A & MX, 9707108, A1	8, 9

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

*A	Special categories of cited documents: document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	T	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
*E	earlier document but published on or after the international filing date	X	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
*L	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	Y	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
*O	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	&	document member of the same patent family
*P	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		

Date of the actual completion of the international search
2 June, 1999 (02. 06. 99)

Date of mailing of the international search report
15 June, 1999 (15. 06. 99)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



THIS PAGE BLANK (USPTO)

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference 99-F-001 PCT	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/JP99/00477	International filing date (day/month/year) 04 February 1999 (04.02.99)	Priority date (day/month/year)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C01G 23/04, 23/00		
Applicant JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY CORPORATION		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.

2. This REPORT consists of a total of 4 sheets, including this cover sheet.

☐ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of _____ sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 01 September 2000 (01.09.00)	Date of completion of this report 20 April 2001 (20.04.2001)
Name and mailing address of the IPEA/JP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP99/00477

I. Basis of the report

1. With regard to the elements of the international application:*

- ☒ the international application as originally filed
- ☐ the description:
 pages _____, as originally filed
 pages _____, filed with the demand
 pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the claims:
 pages _____, as originally filed
 pages _____, as amended (together with any statement under Article 19
 pages _____, filed with the demand
 pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the drawings:
 pages _____, as originally filed
 pages _____, filed with the demand
 pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the sequence listing part of the description:
 pages _____, as originally filed
 pages _____, filed with the demand
 pages _____, filed with the letter of _____

2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP 99/00477

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-7	YES
	Claims	8, 9	NO
Inventive step (IS)	Claims	1-7	YES
	Claims	8, 9	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-9	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

Claims 1-7 are novel and involve an inventive step.

Documents 1-4 cited in the international search report do not disclose a process for producing anatase titania or a complex oxide including anatase titania wherein a gel containing a metal oxide is reacted with moisture at a temperature of 100°C or less. Moreover, the invention described in Claims 1-7 of the present application offers the advantageous effect of producing anatase titania or a complex oxide including anatase titania in bulk or in a form such as a thin film at a temperature of 100°C or less, i.e., lower than conditions in the prior art.

Claims 8 and 9 are not novel and do not involve an inventive step.

Document 4 cited in the international search report (JP, 9-241038, A (Toto Ltd.)) discloses a thin film of anatase titania with a mean crystal size of 8-21 nm formed on a substrate (see Document 4 cited in the international search report, examples, and especially Table 1). From the description, the thin titania film in inventions described in Claims 8 and 9 is formed of fine anatase crystals of 10-30 nm, and therefore there is no difference, viewed as products, between inventions disclosed in Document 4 cited

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP 99/00477

in the international search report and the inventions disclosed in Claims 8 and 9.

The applicant has stated that the inventions in the present application are not restricted in form to a thin film, and that the inventions in the present application relate to fine anatase crystals dispersed in a matrix of another oxide such as silica; however, the inventions described in Claims 8 and 9 include the form of a thin film, and these Claims 8 and 9 also embrace films that do not include silica, etc. Therefore, the statements by the applicant are not accepted.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCT

EP



国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)
〔PCT18条、PCT規則43、44〕

出願人又は代理人 の書類記号 99-F-001PCT	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220)及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/J P 99/00477	国際出願日 (日.月.年) 04.02.99	優先日 (日.月.年)
出願人(氏名又は名称) 科学技術振興事業団		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 3 図とする。 ☒ 出願人が示したとおりである。

☐ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁸ C01G 23/04, C01G 23/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁸ C01G23/04, C01G23/00, C01B33/12, B01J21/06, B01J35/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-1999年
日本国登録実用新案公報 1994-1999年
日本国実用新案登録公報 1996-1999年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 08-099041, A(工業技術院長) 16. 4月. 1996(16. 04. 96) 特許請求の 範囲, 【0016】 - 【0021】 (ファミリーなし)	1 - 9
A	JP, 11-011912, A(富士ゼロックス株式会社) 19. 1月. 1999(19. 01. 99) 特許請求の範囲, 【0012】, 【0022】 - 【0023】, 【0041】 - 【0055】 (ファミリーなし)	1 - 9
A	JP, 10-236824, A(昭和電工株式会社) 8. 9月. 1998(08. 09. 98) 特許請 求の範囲, 【0009】 (ファミリーなし)	1 - 9

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 02. 06. 99

国際調査報告の発送日 15.06.99

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA / JP)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
大工原 大二

電話番号 03-3581-1101 内線 3416



THIS PAGE BLANK (USPTO)

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 09-241038, A (東陶機器株式会社) 16. 9月. 1997 (16. 09. 97) 特許請求の範囲, 【0015】 - 【0026】, 【表 1】 & WO, 9629375, A1 & AU, 9650140, A & EP, 816466, A1 & DE, 19681289, T & BR, 9607868, A & MX, 9707108, A1	8, 9

THIS PAGE BLANK (USPTO)